

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2004 THOMSON DERWENT. All rts. reserv.

010548496

WPI Acc No: 1996-045449/199605

XRAM Acc No: C96-015142

Rubber compsn. for tyre parts such as belts - consists of natural and/or diene type synthetic rubber, fibre of thermoplastic elastomer having amide gp., olefin type resin and fatty acid for higher anisotropy, etc.

Patent Assignee: BRIDGESTONE CORP (BRID)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 7309974	A	19951128	JP 94104012	A	19940518	199605 B

Priority Applications (No Type Date): JP 94104012 A 19940518

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 7309974	A		6 C08L-009/00	

Abstract (Basic): JP 7309974 A

A rubber compsn. consists of: (a) 100 wt.pts. of a rubber component, selected from natural rubber and/or diene type synthetic rubber; (b) 1-100 wt.pts. of a fibre consisting of thermoplastic elastomer having an amide gp.; (c) 1-100 wt.pts. of an olefin type resin; and (d) 1-10 wt.pts. of unsatd. fatty acid having two or more C-C double bonds in the molecule. The mixing ratio of the fibre to the olefin type resin is 3/7 to 7/3 and the unsatd. fatty acid contains more than 10 wt.% of conjugated diene type acid having one or more sets of conjugated double bonds in the molecule.

Pref. the fibre consisting of a thermoplastic elastomer is nylon 6 and the olefin type resin is polypropylene. The average dia. (D) of the fibre is 0.1-1.0 μ m and the ratio (L/D) of average length (L) to average dia. (D) is more than 8. The m.pt. of the olefin type resin is 130-200deg.C.

USE - The rubber compsn. is useful for e.g. interior materials of

tyres such as belts and exterior materials of tyres such as treads,
conveyor belts or hoses.

ADVANTAGE - The compsn. has a greatly raised anisotropy and has
good fatigue characteristics and low heat generation characteristics.

Dwg.0/0

Title Terms: RUBBER; COMPOSITION; TYRE; PART; BELT; CONSIST; NATURAL;
DIENE

; TYPE; SYNTHETIC; RUBBER; FIBRE; THERMOPLASTIC; ELASTOMER;
AMIDE; GROUP;

OLEFIN; TYPE; RESIN; FATTY; ACID; HIGH; ANISOTROPE

Derwent Class: A18; A23; A88; A95

International Patent Class (Main): C08L-009/00

International Patent Class (Additional): C08K-005/09; C08L-007/00;

C08L-023/02; C08L-077/04

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A03-B; A04-B01B; A04-G01B; A07-A02A; A08-C07;

A08-R08A; A12-S08C

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; R24073 D01 D02 D03 D12 D10 D51 D53 D59 D85 P0599 H0124 B5061;
S9999 S1661

002 018; G0817-R D01 D51 D54; H0000; H0011-R; H0124-R; S9999 S1661

003 018; R00429 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D85; R00806
G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84; H0000; H0124-R;
S9999 S1661; P0328 ; P0339

004 018; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76
D88; R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84; H0022
H0011; H0124-R; S9999 S1661; P0328 ; P1741 ; P0351 ; P0362

005 018; ND04; K9745-R; K9892; Q9999 Q9256-R Q9212; Q9999 Q7909 Q7885;
Q9999 Q8731 Q8719; K9381; B9999 B4091-R B3838 B3747; K9449

006 018; D10-R D54 D51 D55 D60 F35-R D01; R01725 D00 D09 S- 6A; A999
A157-R

007 018; D01 D12 D10 D54 D51 D56 D60 D86 D85 D90 F37 F35 D93; A999
A157-R

008 018; R05085 D00 D09 C- 4A; A999 A237

009 018; R00122 D01 D11 D10 D50 D93 F36 F35; A999 A340-R

010 018; D00 D09 Zn 2B Tr; A999 A146; S9999 S1514 S1456

<02>

001 018; G0033-R G0022 D01 D02 D51 D53; H0000; H0011-R; S9999 S1661;

P1150

002 018; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82;

R00964 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D83; H0000;

S9999 S1661; P1150 ; P1161 ; P1343

003 018; B9999 B5607 B5572

004 018; ND04; K9745-R; K9892; Q9999 Q9256-R Q9212; Q9999 Q7909 Q7885;

Q9999 Q8731 Q8719; K9381; B9999 B4091-R B3838 B3747; K9449

005 018; D10-R D54 D51 D55 D60 F35-R D01; R01725 D00 D09 S- 6A; A999

A157-R

006 018; D01 D12 D10 D54 D51 D56 D60 D86 D85 D90 F37 F35 D93; A999

A157-R

007 018; R05085 D00 D09 C- 4A; A999 A237

008 018; R00122 D01 D11 D10 D50 D93 F36 F35; A999 A340-R

009 018; D00 D09 Zn 2B Tr; A999 A146; S9999 S1514 S1456

<03>

001 018; H0135 H0124; P0646 P1934 P0635 F70 D01 D11 D10 D50 D86; S9999

S1070-R; A999 A782; A999 A419

002 018; B9999 B5254 B5243 B4740

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-309974

(43) 公開日 平成7年(1995)11月28日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 9/00	L B T			
C 0 8 K 5/09	K D B			
C 0 8 L 7/00	L B G			
23/02	L C B			
77/04	L Q R			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-104012

(22) 出願日 平成6年(1994)5月18日

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン
東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 寺谷 裕之

東京都小平市小川東町3-5-8

(72) 発明者 前山 幸則

東京都小平市小川東町3-5-5

(74) 代理人 弁理士 藤本 博光 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物

(57) 【要約】

【目的】 異方性が高く、疲労性及び低発熱性に優れた
ゴム組成物を提供する。

【構成】 天然ゴム及びジエン系合成ゴムからなる群から選ばれた少なくとも1種のゴム成分100重量部に対して、アミド基を有する熱可塑性エラストマーからなる繊維1~100重量部と、オレフィン系樹脂1~100重量部と、分子内に炭素間二重結合を2個以上有する不飽和脂肪酸1~10重量部とを配合してなり、かつ、前記アミド基を有する熱可塑性エラストマーからなる繊維とオレフィン系樹脂との配合比が3/7~7/3であり、前記不飽和脂肪酸が、分子内に共役二重結合を1組以上有する共役ジエン系酸を10重量%以上含んでなるゴム組成物。、前記不飽和脂肪酸が、分子内に共役二重結合を1組以上有する共役ジエン系酸を10重量%以上含んでなるゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 天然ゴム及びジエン系合成ゴムからなる群から選ばれた少なくとも1種のゴム成分100重量部に対して、アミド基を有する熱可塑性エラストマーからなる繊維1～100重量部と、オレフィン系樹脂1～100重量部と、分子内に炭素間二重結合を2個以上有する不飽和脂肪酸1～10重量部とを配合してなり、かつ、前記アミド基を有する熱可塑性エラストマーからなる繊維とオレフィン系樹脂との配合比が3/7～7/3であり、前記不飽和脂肪酸が、分子内に共役二重結合を1組以上有する共役ジエン系酸を10重量%以上含んでなるゴム組成物。

【請求項2】 熱可塑性エラストマーからなる繊維がナイロン6であり、オレフィン系樹脂がポリプロピレンである請求項1記載のゴム組成物。

【請求項3】 熱可塑性エラストマーからなる繊維の平均径Dが0.1～1.0μmであり、平均長さLと平均径Dの比(L/D)が8以上である請求項1記載のゴム組成物。

【請求項4】 オレフィン系樹脂の融点が130～200℃である請求項1記載のゴム組成物。

【請求項5】 加硫促進剤あるいは加硫剤を含まない練りステージにおける最終練り温度がオレフィン系樹脂の融点より3℃以上高い請求項1記載のゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、異方性が高く、疲労性及び低発熱性に優れたゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、自動車用タイヤ、コンベアベルト、ホース等の各種ゴム製品は、ますます性能の高度化が要求され、疲労性、低発熱性等の特性の高度な両立が求められている。

【0003】従来、加工性に優れ、しかも加硫物の強度及びモジュラスが優れたゴム組成物を得るために、加硫可能なゴムにナイロン、ポリエステル、ビニロンなどの短繊維を配合することが知られている。例えば、特開昭59-43041号公報には、ゴムとそれに埋封したナイロン繊維が、ノボラック型フェノールホルムアルデヒド系樹脂の初期縮合物を介してグラフト結合している強化ゴム組成物が記載されている。しかしながら、このゴム組成物では、ゴム、ナイロン繊維の混練物に樹脂硬化剤を配合し、ゴムの中で硬化させるため、ナイロン繊維とゴムとのグラフト結合の調節が難しく、また、使用できるゴムも限定され、そのうえ、ナイロン繊維含量の少ないゴム組成物しか得ることができなかった。

【0004】これを解決するために、特公平3-49932号公報には、芳香族ポリアミドパルプ短繊維とフェノール系樹脂をゴムに混練することにより短繊維補強と樹脂補強を行い、これらによって高弾性率化できるゴム

組成物が記載されている。しかしながら、このゴム組成物では、ゴム分子と芳香族ポリアミドパルプ短繊維とが直接結合していないので、補強効率が低く、更に短繊維自体がゴム中での破壊核として作用し、ゴムの疲労耐久性とクリープ性を著しく低下させる欠点を有し、また、パルプ状の繊維をバンバリーミキサー等の混練機を用いてゴム中に分散させるため、分散レベルが極めて低く、ある量を越えると短繊維の配合量に対する補強効果が低下し、更に増量されると、混練、押出しが極めて困難となる欠点を有している。

【0005】また、目的の弾性率を得るために、短繊維配合ゴムにカーボンブラック、ノボラック型フェノール樹脂を添加することが発想されるが、カーボンブラックやノボラック型フェノール樹脂を添加することにより、ゴムの粘度が大幅に増大し、混練り、シート化、熟入れ、押出しなどの各工程にて、作業が極めて難しくなるばかりでなく、短繊維が、所望する方向に配列し難くなり、短繊維を配合する効果が、大幅に低下してしまうという欠点を有していた。

【0006】さらに、ゴムの作業性、加工性を改善するという観点から考えれば、従来手法として、オイル、樹脂などの軟化剤を用いると、軟化により粘度が低下し、短繊維が所望する方法に配列しやすくなるものの、従来のゴムと同様に軟化剤添加による弾性率の低下、発熱性の悪化を避けることができず、従って、所望する物性のゴム組成物が得られないという課題がある。

【0007】一方、本出願人は、特開平4-189850号公報に特定の不飽和脂肪酸、すなわち、共役関係にある2個の炭素間二重結合の少なくとも一組を分子内に含む共役ジエン酸を5重量%以上含有する分子内に炭素間二重結合を2個以上含む有機不飽和脂肪酸を加硫促進剤として配合することにより、静的な機械強度を向上させたゴム組成物を提案している。

【0008】このゴム組成物と本願とでは特定の不飽和脂肪酸を使用する点で一部共通しているが、特開平4-189850号公報は、タイヤ、コンベアベルト等のゴム製品の静的な機械強度を目的としているのに対し、本願は、上述の特定の不飽和脂肪酸が異方性及び加工性を大幅に向上させることができることを見い出すと共に、この特定の不飽和脂肪酸の新規な作用を基本着想として更に研究を重ね、異方性が高く、疲労性及び低発熱性に優れたゴム組成物である点で上記特開平4-189850号公報とその目的、構成及び効果が相違するものである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の課題に鑑み、これらの課題を解決するものであり、異方性が高く、疲労性及び低発熱性に優れたゴム組成物を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決するため、鋭意研究を行った結果、特定の繊維と、特定の樹脂と、特定の不飽和脂肪酸とをジエン系ゴム成分に配合することにより、繊維補強だけでは従来なし得なかった上記目的のゴム組成物を得ることに成功し、本発明を完成するに至ったのである。すなわち、本発明のゴム組成物は、天然ゴム及びジエン系合成ゴムからなる群から選ばれた少なくとも1種のゴム成分100重量部に対して、アミド基を有する熱可塑性エラストマーからなる繊維1～100重量部と、オレフィン系樹脂1～100重量部と、分子内に炭素間二重結合を2個以上有する不飽和脂肪酸1～10重量部とを配合してなり、かつ、前記アミド基を有する熱可塑性エラストマーからなる繊維とオレフィン系樹脂との配合比が3/7～7/3であり、前記不飽和脂肪酸が、分子内に共役二重結合を1組以上有する共役ジエン系酸を10重量%以上含んでなることを特徴とする。前記熱可塑性エラストマーからなる繊維はナイロン6からなること、オレフィン系樹脂はポリプロピレンからなることが好ましい。また、熱可塑性エラストマーからなる繊維の平均径は、0.1～1.0 μ m、平均長さLと平均径Dの比(L/D)は8以上であることが好ましい。前記オレフィン系樹脂の融点は130～200℃であることが好ましい。加硫促進剤あるいは加硫剤を含まない練りステージにおける最終練り温度はオレフィン系樹脂の融点より3℃以上高いことが好ましい。

【0011】

【作用】本発明のゴム組成物は、天然ゴム及びジエン系合成ゴムからなる群から選ばれた少なくとも1種のゴム成分100重量部に対して、アミド基を有する熱可塑性エラストマーからなる繊維と、オレフィン系樹脂と、不飽和脂肪酸とをそれぞれ特定量配合することにより構成したものであり、これらのアミド基を有する熱可塑性エラストマーからなる繊維、オレフィン系樹脂と不飽和脂肪酸とが互いに相乗することにより異方性を大幅に向上することができ、かつ、疲労性及び低発熱性に優れたゴム組成物が得られるという新たな事実に基づくものであり、それぞれの条件を部分的に満足しても本発明の目的は達成されないものである（この点に関しては、更に実施例等で詳しく説明する）。

【0012】以下、本発明の内容を説明する。本発明に好適に使用できるゴム成分としては、例えば、天然ゴム(NR)、合成ポリイソプレンゴム(IR)、スチレン-ブタジエン共重合ゴム(SBR)、ポリブタジエンゴム(BR)、ブチルゴム(IIR)、クロロプレンゴム(CR)、塩素化ブチルゴム(CIIR)、臭素化ブチルゴム(Br-IIR)、エチレン-プロピレンゴム(EPDM)などが挙げられ、これらのゴムを単独若しくは2種以上併用することができる。

【0013】本発明において、「共役ジエン系酸」と

は、その分子内に共役関係にある2個の炭素間二重結合を少なくとも1組（例えば、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ）含む不飽和モノカルボン酸をいう。

【0014】前記共役ジエン系酸を10重量%以上含有する分子内に炭素間二重結合を2個以上含む不飽和脂肪酸（以下、単に「有機不飽和脂肪酸」という）は、勿論前記共役ジエン系酸を含むが、それ以外の有機不飽和脂肪酸は炭素間二重結合を2個以上含むものの、それらが互いに非共役の関係にある点が異なる。不飽和脂肪酸は、共役ジエン系酸も含めて炭素数で10～22の従来使用される加硫促進剤である脂肪酸の範囲程度が好ましい。

【0015】共役ジエン系酸の前記不飽和脂肪酸中の含量は、10重量%以上が必要であり、25重量%以上が好ましく、100重量%、即ち、不飽和脂肪酸がすべて共役ジエン系酸であってもよい。共役ジエン系酸の含量が、10重量%未満では、加硫ゴムの十分な弾性率が得られず、破断強度改良効果も得られない。

【0016】共役ジエン系酸としては、例えば、2,4-ペンタジエン酸、2,4-ヘキサジエン酸、2,4-デカジエン酸、2,4-ドデカジエン酸、9,11-オクタデカジエン酸、エリオステアリン酸、9,11,13,15-オクタデカテトラエン酸、9,11,13-オクタデカトリエン酸等が挙げられ、これらは単独、混合物、又は前記不飽和脂肪酸に含有される形で使用される。

【0017】本発明で使用する有機不飽和脂肪酸の好ましい例としては、脱水ひまし油脂肪酸が挙げられる。この脱水ひまし油脂肪酸は、ひまし油を脱水反応して得られる。脱水の仕方により共役ジエン酸の含量を変えることができ、例えば、35重量%、50重量%のものが得られる。この脱水ひまし油脂肪酸の場合、共役ジエン系酸としては、9,11-オクタデカジエン酸が主であり、その他の有機不飽和脂肪酸には非共役のオクタデカジエン酸が主として含まれる。前記非共役の不飽和脂肪酸としては、リノール酸、リノレイン酸なども挙げられる。

【0018】本発明で使用する有機不飽和脂肪酸の配合量は、ゴム成分100重量部に対して1～10重量部、好ましく、3～6重量部である。該有機不飽和脂肪酸は、ゴム成分100重量部に対して1～10重量部の配合で、加工性及び異方性を大幅に向上させることができる。有機不飽和脂肪酸の配合量が10重量部を越えた場合も、また、1重量部未満の場合も、ゴムの十分な弾性率が得られず、しかも、1重量部未満の場合、破断強度改良効果も得られない。更に、本発明のゴム組成物には、前記有機不飽和脂肪酸に加えてステアリン酸に代表される従来より使用されている脂肪酸類を併用すると一層好ましい。

【0019】本発明において用いるアミド基を有する熱

可塑性エラストマー（以下、「ポリアミド」という）としては、例えば、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン611、ナイロン612、ナイロン6/66の共重合を含むポリアミド、及びこれらの2種以上の混合ポリアミド等を挙げることができる。使用するポリアミドの分子量は8000以上が好ましく、マスターバッチを作るときの混練りの温度との兼ね合いから、その融点は170〜240℃の範囲にあるものが好ましい。このポリアミドの配合量は、例えば、マスターバッチであるポリアミド及び後述するオレフィン系樹脂との補強ゴムにジエン系ゴムを更に混練することにより、適宜調整することができる。また、本発明のゴム組成物の中で、ポリアミドは短繊維の形で含まれ、物性面及び加工面より、短繊維としてのポリアミドの量という見方が必要で、その配合量は、上記ジエン系ゴム成分100重量部に対して1〜100重量部、好ましくは、2.5〜50重量部、さらに好ましくは5〜30重量部である。ポリアミドの配合量が1重量部未満では、本発明の効果を発揮することができず、また、100重量部超過では、作業性が著しく低下し、加工性が困難となり好ましくない。

【0020】本発明のゴム組成物中におけるポリアミドは、ゴム分子と何らかの結合状態であればよいが、例えば、グラフト結合等、化学的に結合していることが好ましい。このポリアミドは、その断面が円形又はそれに類する形であり、平均径Dは、0.1〜1.0 μ m、好ましくは、0.1〜0.8 μ mであり、さらに好ましくは、その90重量%以上が1.0 μ m以下であり、その平均繊維長Lは10 μ m以上で、かつ、その90重量%以上が1000 μ m以下のものが好ましい。平均径Dが1.0 μ mを越え、繊維端部にて発生する応力集中により、疲労耐久性の低下を招来する。また、ポリアミドの平均長さLと平均径Dの比（L/D）が大きいほど、配向しやすくなり異方性を高める効果がある。よって、ポリアミドの理想的な特性としては、径を小さく、L/Dを大きくすることが好ましいといえる。そこで、L/Dは8以上であることが必要で、好ましくは50〜5000である。L/Dが8未満であると、異方性を高めることができず、好ましくない。なお、本発明で用いるポリアミドは、ゴム中にて溶融延伸するため、きわめて、ミクロな繊維であり、大幅な疲労耐久性の向上が実現できるものである。

【0021】本発明において用いるオレフィン系樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン（LPE）、高密度ポリエチレン（HPE）、ポリプロピレン（PP）等が挙げられる。オレフィン系樹脂の融点は、130〜200℃、好ましくは150〜170℃である。融点が130℃未満であると、加硫後のゴム物性である発熱性を低下させることができず、また、融点が200℃をこえると、加工性が悪化し、ゴム練り時に溶解せず、

好ましくない。

【0022】オレフィン系樹脂の配合量は、マスターバッチであるオレフィン系樹脂及び上記ポリアミドとの補強ゴムにジエン系ゴムを更に混練することにより、適宜調整することができ、上記ジエン系ゴム成分100重量部に対して1〜100重量部、好ましくは、2.5〜50重量部、さらに好ましくは5〜30重量部である。オレフィン系樹脂の配合量が1重量部未満では、本発明の効果を発揮することができず、また、100重量部超過では、作業性が著しく低下し、加工性が困難となり好ましくない。さらに、前記ポリアミドとオレフィン系樹脂との配合比は、3/7〜7/3であり、好ましく、4/6〜6/4であり、その配合比が3/7未満であると、異方性、疲労性が低下し好ましくなく、また、配合比が7/3超過では、発熱性が高くなり好ましくない。

【0023】次に、本発明におけるゴム組成物の製造方法の一例を挙げる。ここで用いる材料及びその量は上述したとおりである。まず、ジエン系ゴム及びアミン系老化防止剤を1〜3分間程度混練りし、次いで、ポリアミド、オレフィン系樹脂を投入して混練りしポリアミド及びオレフィン系樹脂の融点以上の温度まで上昇させ溶融させる。次いで、必要に応じてフェノール樹脂オリゴマー等のカップリング剤を添加し、さらに混練りしてマスターバッチを得る。次いで、押し出し機にて、このマスターバッチを押し出し、延伸してポリアミド繊維・オレフィン系樹脂で強化されたゴム組成物を得る。

【0024】更に得られたマスターバッチ（グラフト結合により、ジエン系ゴムをポリアミド及びオレフィン系樹脂で補強したもの）に対し、配合物中のポリアミド及びオレフィン系樹脂を目的量に調節するため、ジエン系ゴムを適宜添加し、上記有機不飽和脂肪酸を所定量添加し、また、ゴム工業で通常使用されるカーボンブラック、硫黄、加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、老化防止剤、カーボンブラック以外の例えば、シリカ等の充填剤、ノボラック型フェノール樹脂、プロセスオイル等を適宜添加し、バンバリーミキサー、ニーダー等により混練りし、目的のゴム組成物を得ることができる。この混練りは、加硫促進剤あるいは加硫剤を含まない練りステージにおいて最終練り温度がオレフィン系樹脂の融点より3℃以上高い温度となるように30秒〜10分で混練りする。上記練り後の最終練り温度がオレフィン系樹脂の融点より3℃以上高い温度とするのは、オレフィン系樹脂を完全に溶融させてオレフィン系樹脂の良好な分散とポリアミドへの融着を促進させるためである。なお、加硫温度はオレフィン系樹脂の融点より3℃以上高く設定することが好ましい。3℃以上高くすると、オレフィン系樹脂の分散及びポリアミドへの融着しやすくなるからである。

【0025】本発明のゴム組成物は、ジエン系ゴムとポリアミドとが化学的に結合すると共に、該ポリアミドに

はオレフィン系樹脂が融着された状態となり、該ポリアミドの特性である耐破断性、疲労性の向上及びオレフィン系樹脂の特性である異方性の向上が複合化されることにより及び有機不飽和脂肪酸により異方性を大幅に向上せしめることができ、疲労性及び低発熱性に優れたものとなる。従って、ポリアミド、オレフィン系樹脂、カーボンブラック、硫黄、加硫促進剤などの配合量を、目的とする物性に適宜調節することによりベルト、カーカス、ヒードなどのタイヤ内部部材、トレッド、サイドウォールなどのタイヤ外部部材として、または、コンベアベルト、ホース等の各種ゴム製品などに好適に使用することができる。

【0026】

【実施例】以下に、実施例及び比較例等により、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例等によって、何等限定されるものではない。

【0027】本実施例等において、使用したポリアミド繊維は、ナイロン6であり、オレフィン系樹脂はポリプロピレン（PP）である。なお、融点の測定は、下記方法により測定した。

（融点の測定）セイコー電子（株）の示差熱分析計DSC200を用いて、昇温速度10℃/分で30℃から250℃までの温度範囲で昇温し、得られた吸熱ピークから融点温度を測定した。

【0028】（実施例1～4、比較例1～6）天然ゴム100重量部及びN-（3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル）-N'-フェニル-P-フェニレンジアミン〔商品名「ノクラックG-1」、大内新興化学工業（株）製〕1.0重量部を混練り後、分子量3*

*00000及び融点220℃の6-ナイロン樹脂50重量部及び融点160℃のポリプロピレン樹脂50重量部を加え7分間混練りし、練り温度が232℃となり、6-ナイロンは溶解し、次いで、ノボラック型フェノールホルムアルデヒド初期縮合物2重量部を投入し、さらにヘキサメチレンテトラミン0.2重量部を加えマスターバッチを得た。次いで、押し出し機にてマスターバッチを延伸し、短繊維ポリアミド・オレフィン系樹脂補強ゴムマスターバッチを得た。なお、本マスターバッチは、
10 バンバリーミキサーにて更にジエン系ゴムと混練りすることにより、ポリアミド（6-ナイロン）、オレフィン系樹脂（ポリプロピレン）の配合量を適宜調節することができる。また、使用するポリアミドの粉末の平均粒径を変えることで、表1に示すようにマスターバッチ中のポリアミド（6-ナイロン）の平均径（D）、長さ（L）を得た。また、表1に示す融点のオレフィン系樹脂を使用した。

【0029】次いで、この補強ゴムマスターバッチに下記表1に示される配合剤をバンバリーミキサーにて配合して各種ゴム組成物を作製し、加硫して配向方向50%モジュラス（M_{50p}）、配向垂直方向50%モジュラス（M_{50v}）、異方性（M_{50p}/M_{50v}）を評価した。なお、繊維配向方向をp、繊維配向方向と垂直の方向をvとして表示する。これらの結果を下記表1に示す。

【0030】上記50%モジュラス（M_{50p}、M_{50v}）の測定は、下記の方法により行った。JIS K 6301に準拠して、3号ダンベルを試料として測定した。

【0031】

【表1】

配合単位：重量部

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	実施例2	比較例4	実施例3	比較例5	実施例4	比較例6
天然ゴム	100	←	←	←	←	←	←	←	←	←
短繊維 *1	15	←	←	←	15	←	←	←	50	←
オレフィン系樹脂 *2	15	←	←	←	15	←	←	←	50	←
繊維/オレフィン系樹脂、比 *3	16/15	←	15/0	←	0/15	←	←	←	50/50	←
脱水ひまし油脂肪酸 共役ジエン系酸含量35重量%	4.0	←	4.0	4.0	8.0	←	←	←	4.0	←
共役ジエン系酸含量15重量%	←	←	←	←	←	←	4.0	←	←	←
共役ジエン系酸含量8重量%	←	←	←	←	←	←	←	4.0	←	←
配合剤										
カーボンブラック *4	4.0	←	←	←	←	←	←	←	1.5	←
老化防止剤 *5	1.5	←	←	←	←	←	←	←	←	←
ステアリン酸	2.0	←	←	←	←	←	←	←	←	←
亜鉛 塩	1.0	←	←	←	←	←	←	←	←	←
プロセスオイル	←	←	←	←	←	8.0	←	←	←	←
加硫促進剤 *6 /硫黄	1.0/6.0	←	←	←	←	←	←	←	←	←
評価										
配向方向50%モジュラス (M _{50p})	212	189	182	25.8	208	146.5	206	175	232	200
配向垂直方向50%モジュラス (M _{50v})	26.0	31.5	29.0	25.0	25.8	22.2	25.6	24.8	115	133
異方性 (M _{50p} /M _{50v})	8.15	6.0	6.29	1.03	8.06	6.60	8.04	7.06	2.02	1.6

*1：ナイロン6〔平均径D 0.2μm、L/D 12.0、融点 220℃、分子量 300000〕

*2：ポリプロピレン〔融点 160℃〕

*3：混練り温度 170℃

*4：ISAF

*5：ノクラック6C（大内新興化学工業社）

*6：ノクラック-HSA（大内新興化学工業社）

【0032】〔上記表1の考察〕総論的にみると、本発明の範囲である実施例1～4は、本発明の範囲外となる比較例1～6に較べ、異方性（M_{50p}/M_{50v}）を大幅に向上せしめることが判明した。個別的に検討してみる

と、実施例1は、ポリアミド及びオレフィン系樹脂の配合組成は同量（15重量部）であり、共役ジエン系酸含量35重量%の脱水ひまし油脂肪酸を配合した場合であり、異方性を大幅に向上せしめることが判明した。これ

9

に対して比較例1は、脱水ひまし油脂肪酸のみを配合しない場合であり、比較例2は、オレフィン系樹脂のみを配合しない場合であり、比較例3はポリアミドのみを配合しない場合であり、これらの場合は、実施例1よりも異方性が低く、特に、比較例3では、異方性が大幅に低下し好ましくないことが判明した。

【0033】実施例2は、ポリアミド及びオレフィン系樹脂の配合組成は同量（15重量部）であり、共役ジエン系酸含量35重量%の脱水ひまし油脂肪酸の配合量を実施例1に比べ2倍とした場合、実施例3は、共役ジエン系酸含量を15重量%とし、配合量を4重量部とした場合、実施例4は、実施例1に比べポリアミド及びオレフィン系樹脂の配合量を共に50重量部とし、カーボンブラックの配合量を15重量部とした場合であり、これらの場合でも、異方性を大幅に向上せしめることが判明した。これに対して比較例4は、脱水ひまし油脂肪酸の代わりにプロセスオイルを配合した場合であり、比較例5は、共役ジエン系酸含量を8重量%とした場合であり、これらの場合は、異方性が大幅に低下し好ましくな

10

いことが判明した。また、比較例6は、実施例4に比べ、脱水ひまし油脂肪酸を配合しない場合であり、この場合は、異方性が大幅に低下することが判明した。

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、ジエン系ゴムとアミド基を有する熱可塑性エラストマーからなる繊維とが化学的に結合されると共に、該ポリアミドにはオレフィン系樹脂が融着された状態となり、該ポリアミド繊維の特性である耐破断性、疲労性の向上及びオレフィン系樹脂の特性である異方性の向上が複合化されると共に、有機不飽和脂肪酸の配合により異方性を更に向上せしめることとなるので、異方性を大幅に向上せしめることができ、かつ、疲労性及び低発熱性に優れたものとなり、従って、ベルト、カーカス、ビードなどのタイヤ内部部材、トレッド、サイドウォールなどのタイヤ外部部材としてのタイヤ、または、コンベアベルト、ホース等の各種ゴム製品などに好適に使用することができるゴム組成物が提供される。